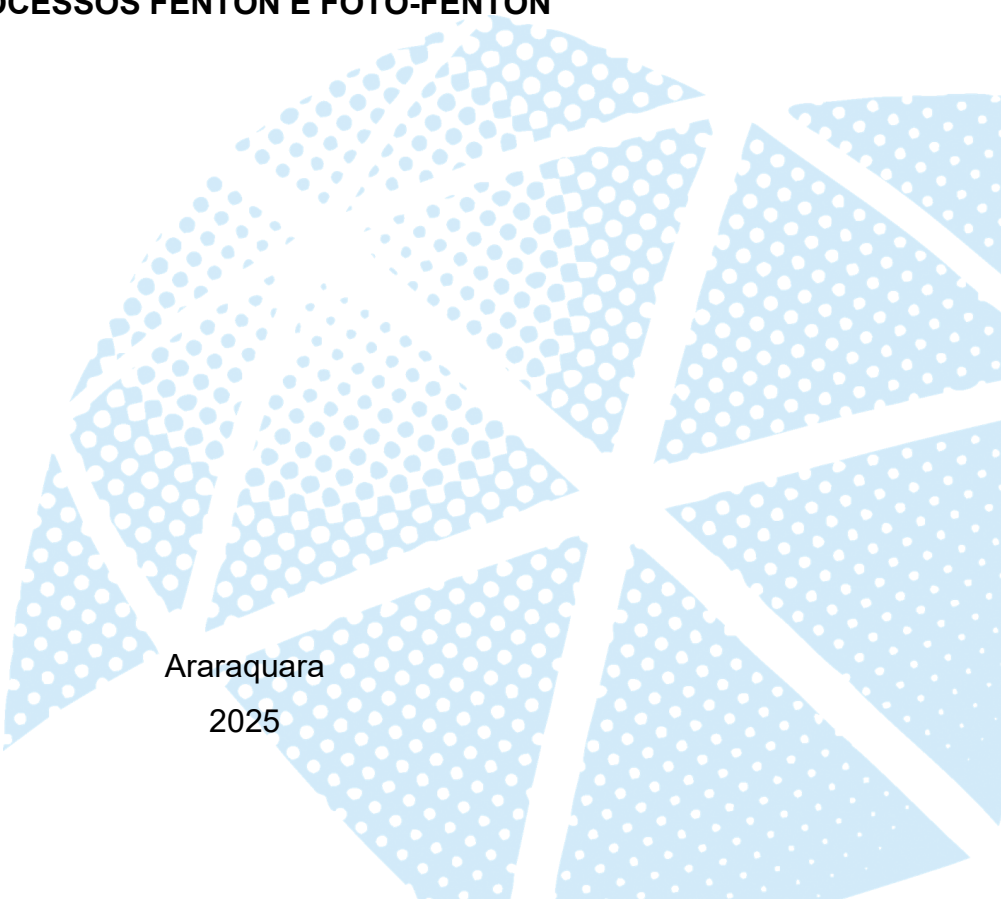


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

MARIA HELOÍSA MANTEGA FERMIANO

**DEGRADAÇÃO DO ADOÇANTE ARTIFICIAL ACESSULFAME-K POR
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Araraquara
2025



MARIA HELOÍSA MANTEGA FERMIANO

**DEGRADAÇÃO DO ADOÇANTE ARTIFICIAL ACESSULFAME-K POR
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharela em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Raquel Fernandes
Pupo Nogueira

Araraquara

2025

F359d	Fermiano, Maria Heloísa Mantega Degradação do adoçante artificial acessulfame-k por processos Fenton e foto-Fenton / Maria Heloísa Mantega Fermiano. -- Araraquara, 2025 12 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara Orientadora: Raquel Fernandes Pupo Nogueira Coorientador: David Luiz Arruda da Silva 1. Química analítica. 2. Contaminantes emergentes na água. 3. Adoçantes artificiais. I. Título.
-------	--

MARIA HELOÍSA MANTEGA FERMIANO

**DEGRADAÇÃO DO ADOÇANTE ARTIFICIAL ACESSULFAME-K POR
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Estadual Paulista (UNESP)
Instituto de Química, Araraquara, para obtenção
do título de Bacharela em Química.

Data da defesa: 02/12/25

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Prof. Dr. Clovis Augusto Ribeiro

Prof. Dr. José Tiago Claudino Barragan

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de bolsa de pesquisa (processo 9808).

Ao meu coorientador David Luiz Arruda da Silva, pelos ensinamentos e colaboração na pesquisa.

RESUMO

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) possuem um alto potencial para aplicação ao tratamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE), uma vez que são capazes de degradar moléculas orgânicas complexas que não são removidas no tratamento convencional e vão para corpos de águas receptoras, contaminando assim o ambiente aquático. Nesse contexto, destacam-se os processos Fenton e foto-Fenton. O adoçante artificial acessulfame-K (ACS-K) é classificado como um contaminante emergente, sendo uma substância recalcitrante que persiste aos tratamentos biológicos convencionais aplicados nas estações de tratamento de esgoto (ETE). Dessa forma, esse composto orgânico é despejado em águas superficiais levando à contaminação de ambientes aquáticos; estudos revelam efeitos subletais e bioquímicos relevantes em peixes como *Danio rerio* e *Cyprinus carpio*, expondo potenciais alterações no metabolismo energético e respostas neurotóxicas sob exposição prolongada a adoçantes artificiais. Esse trabalho mostrou que o processo Fenton é uma possibilidade para o tratamento de efluentes que contenham o ACS-K. Parâmetros analíticos importantes para o processo Fenton, como pH e a concentração de peróxido de hidrogênio foram avaliados a fim de se consumir menos reagentes e utilizar um pH no qual não fosse necessário ajuste para um desempenho eficiente do processo. Em pH 3,5, Fe(III) 0,1 mmol L⁻¹ e H₂O₂ 1 mmol L⁻¹, total degradação de ACS-K foi atingida em até 15 min sob irradiação.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; processos oxidativos avançados; degradação; acessulfame-K.

ABSTRACT

Advanced Oxidation Processes (AOPs) have high potential for application in the treatment of wastewater treatment plants (WWTPs), as they are capable of degrading complex organic molecules that are not removed by conventional treatment and end up in receiving water bodies, thus contaminating the aquatic environment. In this context, the Fenton and photo-Fenton processes stand out. The artificial sweetener acesulfame-K (ACS-K) is classified as an emerging contaminant, being a recalcitrant substance that persists despite conventional biological treatments applied in wastewater treatment plants (WWTPs). Therefore, this organic compound is discharged into surface waters, leading to the contamination of aquatic environments; studies reveal sublethal and relevant biochemical effects in fish such as *Danio rerio* and *Cyprinus carpio*, exposing potential alterations in energy metabolism and neurotoxic responses under prolonged exposure to artificial sweeteners. In this study, the Fenton process is shown as a possibility for the treatment of effluents containing ACS-K. Important analytical parameters for the Fenton process, such as pH and hydrogen peroxide concentration, were evaluated aiming to consume less reagents and use a pH at which no adjustment was necessary for efficient process performance. At pH 3,5, Fe(III) 0,1 mmol L⁻¹ and 1 mmol L⁻¹ H₂O₂, total degradation of ACS-K was achieved until 15 min reaction under UV irradiation.

Keywords: emerging contaminants; advanced oxidation processes; degradation, acesulfame-K.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS.....	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
4	RESULTADOS.....	13
5	CONCLUSÃO.....	20
	REFERÊNCIAS.....	21

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem-se intensificado a preocupação com a presença de contaminantes emergentes, definidos como compostos químicos não regulamentados, de origem natural ou sintética, que apresentam riscos potenciais à saúde humana e à ecologia. Esses compostos estão presentes em águas residuais, superficiais e subterrâneas. Podem incluir produtos farmacêuticos, de cuidados pessoais, pesticidas, drogas ilícitas, entre outros (TALIB; RANDHIR, 2016) e, mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}), podem representar riscos em ecossistemas aquáticos, uma vez que muitos desses compostos são recalcitrantes, sua remoção por processos convencionais de tratamento de água e esgoto não é eficaz (SNYDER et al., 2003; PEREIRA et al., 2017). Entre esses contaminantes destacam-se os adoçantes artificiais, amplamente utilizados em alimentos e bebidas por sua elevada estabilidade térmica e baixo custo. Contudo, apresentam persistência no ambiente aquático e potencial de acumulação (BUERGE et al., 2011; SCHEURER et al., 2012).

O adoçante acessulfame-K (ACS-K) (Fig. 1) possui massa molar de 201,24 g mol^{-1} , é altamente solúvel em água e apresenta baixa adsorção em solos e lodos, o que favorece sua mobilidade e persistência nos ambientes aquáticos (BELTON et al., 2020). Trata-se de um adoçante sintético não metabolizado pelo organismo humano e, portanto, excretado de forma praticamente inalterada (BUCHELI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). Por esse motivo, sua ocorrência tem sido relatada de forma expressiva em efluentes e águas superficiais, em concentrações que variam de nanogramas a microgramas por litro (LOOS et al., 2009; SCHEURER et al., 2012). Essa persistência, associada à baixa biodegradabilidade, levou à sua utilização como marcador de contaminação antrópica em corpos hídricos (BUERGE et al., 2011). Em um trabalho prévio do grupo de pesquisa, o ACS-K foi encontrado em águas residuais urbanas e no efluente da estação de tratamento de esgoto, nas concentrações de 31.787 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 15.468 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, evidenciando a ineficiência da estação de tratamento de esgoto na remoção desse tipo de contaminante (de Jesus et al., 2025).

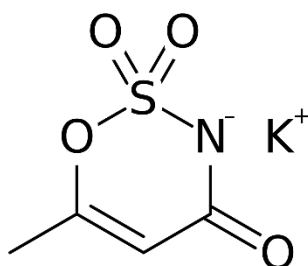


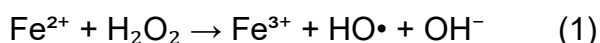
Figura 1. Estrutura do acessulfame-K.

No âmbito ecotoxicológico, o ACS-K apresenta baixa toxicidade aguda, com valores de LC_{50} para peixe-zebra (*Danio rerio*) em 96 h na faixa de 1.800–2.500 mg L^{-1} , EC_{50} para crustáceos (*Daphnia magna*) em 24 h acima de 1.000 mg L^{-1} e EC_{50} para algas verdes (*Desmodesmus*) em 72 h acima de 100 mg L^{-1} . Ensaios crônicos também revelaram baixos efeitos, com valores de NOEC para peixes (*Danio rerio*) em torno de 22 mg L^{-1} em 30 dias (ECHA, 2020; MILLIPORESIGMA, 2022). Essas concentrações são várias ordens de magnitude superiores às encontradas no ambiente, geralmente na faixa de $\mu g L^{-1}$ ou inferior (SCHEURER et al., 2012). Assim, análises de risco demonstram que o risco ecotoxicológico direto do ACS-K em sua forma original é considerado baixo.

Entretanto, estudos revelam efeitos subletais e bioquímicos relevantes, incluindo potenciais alterações no metabolismo energético e respostas neurotóxicas em peixes sob exposição prolongada a adoçantes artificiais (POTHITAN et al., 2016; SUBRAMANIAN et al., 2020). Os principais impactos ecotoxicológicos observados em ambientes aquáticos são os seguintes: em peixes, como a carpa comum (*Cyprinus carpio*) e o peixe-zebra (*Danio rerio*), o ACE-K, mesmo em concentrações tão baixas quanto 0,05 $\mu g L^{-1}$, demonstrou capacidade de induzir estresse oxidativo, evidenciado pelo aumento de biomarcadores, como a enzima superóxido dismutase, em brânquias, cérebro e músculos (COLIN-GARCÍA et al., 2023). A exposição crônica de peixe-zebra (concentrações de ACE-K de 50, 75 e 125 $\mu g L^{-1}$) levou a um comportamento semelhante à ansiedade, demonstrado por aumento no tempo de congelamento (imobilidade) e diminuição da atividade de natação, reduzindo a capacidade de escape de predadores (COLIN-GARCÍA et al., 2023). Além disso, observou-se redução na capacidade de exploração em ambientes novos e alteração na preferência por luz ou escuridão, mesmo dentro da faixa de NOECs (1, 10 e 100 mg L^{-1}) (DONG et al., 2020). Isso indica um impacto direto na função neurológica dos peixes, decorrente do estresse oxidativo, que também pode ser responsável pela inibição da atividade da acetilcolinesterase (AChE) — uma enzima crucial para a transmissão neuronal e um biomarcador de neurotoxicidade que se mostrou dependente da concentração de ACE-K (WIKLUND; GUO; GOROKHOVA, 2023). Sua inibição pode levar à paralisia, convulsões e perda de coordenação, como observado em *Daphnia magna* (pulga d'água), com valores de EC_{50} para esses desfechos neurocomportamentais e cardiotóxicos na ordem de $\mu g L^{-1}$, e efeitos adversos em concentrações tão baixas quanto 0,1 $\mu g L^{-1}$ (WIKLUND; GUO; GOROKHOVA, 2023). O ACE-K também pode ser absorvido e acumulado por plantas do solo, indicando potencial de biomagnificação na cadeia alimentar (LI et al., 2025). Em sistemas hidropônicos, concentrações de ACE-K em raízes de arroz podem atingir de 133 a 1.260 $\mu g g^{-1}$ (LI et al., 2025). Essas análises sugerem que *endpoints* tradicionais ($LC_{50}/EC_{50}/NOEC$) podem não expressar completamente os riscos ecológicos do ACS-K, destacando a necessidade de abordagens mais sensíveis e abrangentes.

Nesse contexto, os processos oxidativos avançados (POA) se apresentam como uma possibilidade para o tratamento de efluentes após o tratamento

convencional, visando à remoção de contaminantes recalcitrantes como o ACS-K. Esses processos baseiam-se na formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), espécie de alto poder oxidante ($E^0 = 2,7 \text{ V}$), capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (NOGUEIRA et al., 2007). Os radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) podem ser gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisada por íons ferro(II), em um processo conhecido como reação de Fenton (Equação 1). Essa reação pode ser acelerada pela incidência de radiação ultravioleta ou visível, que catalisa a redução do Fe(III) formado a Fe(II) novamente (Equação 2), processo conhecido como foto-Fenton (NOGUEIRA et al., 2007).



A eficiência do processo depende de parâmetros como pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio, além da presença de radiação UV. Há um ponto crítico relacionado à degradação do ACS-K durante processos avançados de oxidação (POAs). Embora seja altamente resistente a tratamentos biológicos convencionais, o ACS-K pode ser eficientemente removido por reações de Fenton e foto-Fenton (KLAUVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; MAJEWSKY et al., 2011). No entanto, POAs podem gerar produtos de transformação (TPs) com diferentes perfis toxicológicos. Estudos mostram que, em alguns casos, os TPs apresentam toxicidade inferior à do composto original, enquanto, em outros, podem surgir intermediários com maior potencial tóxico (WIENHOLD et al., 2020; GARCÍA-CASTILLO et al., 2021). Essa dualidade ressalta a importância de avaliar não apenas a eficiência de degradação do ACS-K, mas também o impacto ecotoxicológico dos TPs formados.

No caso do ACS-K, o ataque do radical hidroxila provoca a abertura do anel sulfonado, uma das partes mais reativas da molécula, uma vez que esse é o sítio mais suscetível ao ataque devido à presença do grupo sulfamato ($\text{O}-\text{SO}_2-\text{NH}-$), onde ocorrem as ligações $\text{C}-\text{N}$ e $\text{C}-\text{S}$. A liberação desse grupo leva à formação do ácido sulfâmico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), identificado como um dos principais produtos de transformação do ACS-K em processos foto-Fenton (SCHEURER et al., 2014). Sua formação e lenta degradação subsequente para íons sulfato (SO_4^{2-}) ilustram os desafios pertinentes à completa mineralização do ACS-K por processos Fenton e foto-Fenton.

Portanto, ao se considerar o ACS-K em ambientes aquáticos, observa-se um paradoxo: embora a exposição ambiental típica esteja muito abaixo dos níveis que demonstram efeitos agudos, a persistência do composto, o potencial de efeitos subletais e a incerteza em relação à toxicidade de seus TPs formados em POAs tornam necessária a realização de estudos aprofundados. Dessa forma, investigar a aplicação do processo Fenton na degradação do ACS-K, associando a cinética de remoção à análise ecotoxicológica dos produtos gerados, torna-se fundamental para compreender e mitigar riscos ambientais.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência da degradação do adoçante ACS-K pelos processos Fenton e foto-Fenton.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi estudada a degradação do adoçante artificial ACS-K por meio dos processos Fenton e foto-Fenton sob irradiação ultravioleta artificial. Foi escolhido como catalisador o sulfato de ferro (III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) para ambos os processos.

Os experimentos foram conduzidos sob irradiação ultravioleta, em reator de vidro (6,5 cm altura e 10 cm diâmetro) com capacidade máxima de 300 mL. Foram utilizadas duas lâmpadas (emissão em 370 nm) de 15 W cada.

Os ensaios foram realizados em água ultrapura enriquecida com ACS-K nas concentrações de 0,5, 1 e 2 mg L⁻¹, Fe^{3+} 0,1 mmol L⁻¹, peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1, 4 e 8 mmol L⁻¹ e pH 3,5, 5 e 6,5. Para o ajuste de pH, foi utilizado ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,18 mol L⁻¹ e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹. Utilizou-se também a enzima catalase na concentração de 0,1 g L⁻¹ a fim de consumir o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) residual e interromper a reação antes das análises.

O decaimento da concentração do adoçante durante a reação foi monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras foram analisadas em um equipamento Shimadzu LC-20AT com detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-M20A. Os parâmetros cromatográficos foram otimizados de acordo com a literatura (ZYGLER; WASIK; NAMIEŚNIK, 2009): a fase móvel escolhida, foi 95% acetato de amônio 5 mmol L⁻¹ ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$) e 5% metanol (CH_3OH), com eluição isocrática, a uma vazão de 0,6 mL min⁻¹, volume de injeção de 40 µL, coluna Luna Polar (C18) 150 x 4,6 mm x 5 µm e temperatura de 40 °C. O comprimento de onda de detecção utilizado foi 230 nm e a faixa da curva analítica do ACS-K obtida abrange de 50 a 1000 µg L⁻¹.

O consumo de peróxido de hidrogênio foi monitorado por espectrofotometria usando o método do metavanadato de amônio, onde ocorre a formação do cátion

peroxovanádio de cor vermelho-alaranjada, com absorvância máxima em 450 nm (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005).

4. RESULTADOS

A curva analítica construída resultou na equação da reta $y = 201,92x - 584,65$, sendo possível calcular o limite de detecção (LD) dado por: $LD = \frac{DP \cdot 3}{m}$ e o limite de quantificação (LQ) dado por: $LQ = \frac{DP \cdot 10}{m}$, onde DP é o desvio padrão do intercepto com o eixo Y e m é a inclinação da curva analítica (Fig. 2) (ANVISA, 2003). Com isso, os valores de LD e LQ foram 5 e 16 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

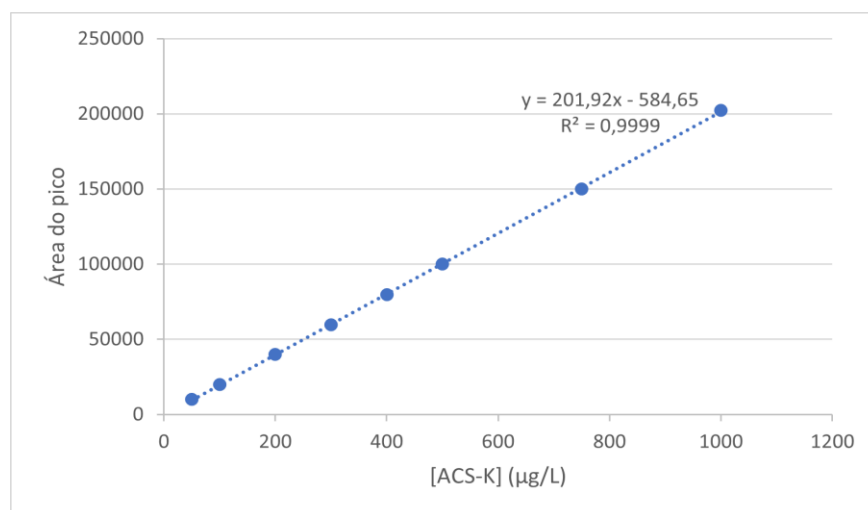
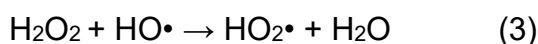


Figura 2. Curva analítica do ACS-K.

Após o estudo do método, iniciaram-se os experimentos de degradação nas condições de ACS-K 0,5 mg L^{-1} , Fe^{3+} 0,1 mmol L^{-1} e H_2O_2 1, 4 e 8 mmol L^{-1} em pH 3,5, na ausência e presença de irradiação ultravioleta.

Os processos Fenton e foto-Fenton se mostraram eficientes na degradação do ACS-K, atingindo porcentagens de degradação acima de 90% no foto-Fenton e cerca de 60% no Fenton após 10 minutos. Além disso, atingiu-se concentração abaixo do limite de quantificação (16 $\mu\text{g L}^{-1}$) após 30 minutos em pH 3,5 (Fig. 3). Os experimentos de controle na ausência de íons ferro e de H_2O_2 e de fotólise (Fig. 3) não resultaram em taxas de degradação significativas, evidenciando a importância

conjunta de todos os agentes químicos na degradação, destacando-se a irradiação ultravioleta, que aumenta a capacidade catalítica do ferro solúvel. Foram feitos experimentos com diferentes concentrações de H_2O_2 sob irradiação ultravioleta e no escuro. Verificou-se que sob irradiação não há diferenças significativas para as concentrações de H_2O_2 entre 1 mmol L^{-1} e 8 mmol L^{-1} em pH 3,5. Porém, a concentração de 4 mmol L^{-1} causa um aparente aumento na velocidade de degradação do ACS-K (Fig. 4a). A velocidade do processo pode ser desfavorecida quando em excesso, pois o H_2O_2 sequestra $\text{HO}^\bullet$ (MA et al., 2018), inibindo assim sua reação com composto alvo, levando à formação de radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), que apresentam um potencial de oxidação menor que o $\text{HO}^\bullet$ e como consequência, esses efeitos reduzem a eficiência do tratamento (MA et al., 2018) (Equação 3).



Na ausência de irradiação ultravioleta, é evidente que a degradação do ACS-K é mais eficiente quando utilizada a luz UV, pois no escuro, cerca de 90% de degradação foi atingida em 5 minutos na concentração de 4 mmol L^{-1} de H_2O_2 (Fig. 4b), enquanto sob irradiação a concentração fica abaixo do LQ (Fig. 4a). Na ausência dessa irradiação, não ocorre a regeneração dos íons ferrosos que catalisam a reação Fenton, tornando-a mais lenta e menos eficiente. Porém, as concentrações de 4 e 8 mmol L^{-1} de H_2O_2 favoreceram a degradação devido à maior quantidade de radicais $\text{HO}^\bullet$ produzidos nessa condição (Fig. 4b).

No sistema Fenton, o consumo de H_2O_2 foi baixo e praticamente constante (em torno de 10%), independente da dosagem inicial de peróxido de hidrogênio (Fig. 4d). Este perfil se caracteriza pela limitação do sistema devido à ausência de regeneração do Fe^{2+} . Sob irradiação ultravioleta, o consumo de H_2O_2 apresentou um comportamento distinto: decrescente em relação à concentração inicial, com o maior percentual (em torno de 20%) registrado para 1 mmol L^{-1} (Fig. 4c). Este fenômeno evidencia que a luz UV leva à regeneração de íons Fe^{2+} e em baixas concentrações de H_2O_2 , o sistema consome uma maior fração do reagente disponível para sustentar a alta taxa de oxidação. Já em concentrações elevadas de H_2O_2 , a taxa de consumo é limitada pela geração de Fe^{2+} via fotólise, resultando em um menor consumo percentual.

A análise da degradação do ACS-K pelo processo Fenton em diferentes concentrações de H_2O_2 revela que embora a dosagem de 8 mmol L^{-1} tenha promovido a degradação mais rápida, a proximidade dos resultados entre 4 e 8 mmol L^{-1} indica a atuação de efeitos competitivos (Fig. 4b). A maior dosagem de H_2O_2 (8 mmol L^{-1}) resulta em um significativo aumento na produção de radicais $\text{HO}^\bullet$, no entanto, em concentrações elevadas, o próprio H_2O_2 atua como um agente sequestrador desses radicais (Equação 3). Portanto, a degradação mais rápida observada com 8 mmol L^{-1} em relação a 4 mmol L^{-1} evidencia que o benefício da maior geração de $\text{HO}^\bullet$ supera as perdas por sequestro. Contudo, a proximidade entre os resultados nestas duas dosagens sugere que a eficiência se torna menor à medida que a concentração de H_2O_2 aumenta, elucidando um sistema onde as reações de sequestro passam a limitar a eficiência do processo.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é protagonista na reação Fenton, possuindo grande importância na geração de radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e por esse motivo, tornou-se indispensável a avaliação da influência de sua concentração na eficiência de degradação.

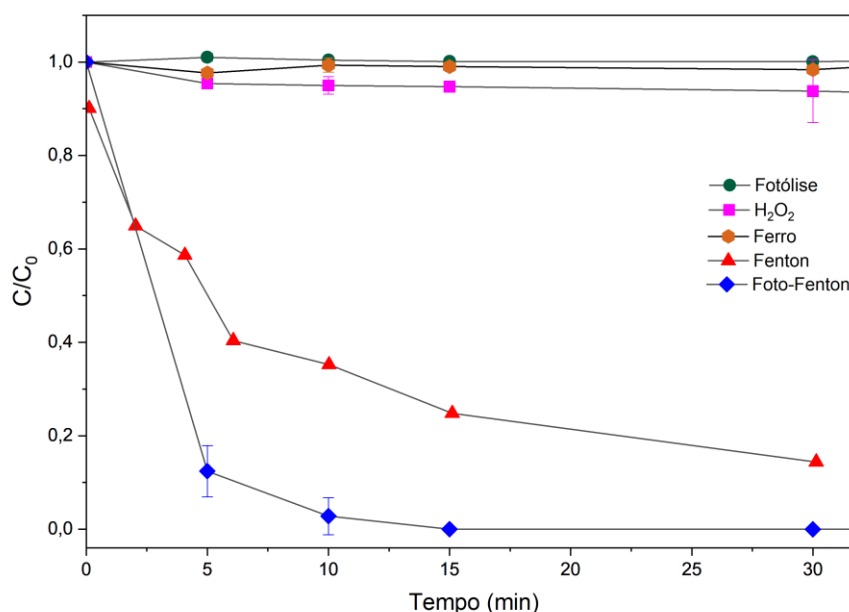


Figura 3. Degradação de ACS-K. Condições experimentais: ACS-K $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe(III) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 8 mmol L^{-1} (controle) e H_2O_2 1 mmol L^{-1} (Fenton e foto-Fenton) e pH 3,5 para controles, Fenton e foto-Fenton.

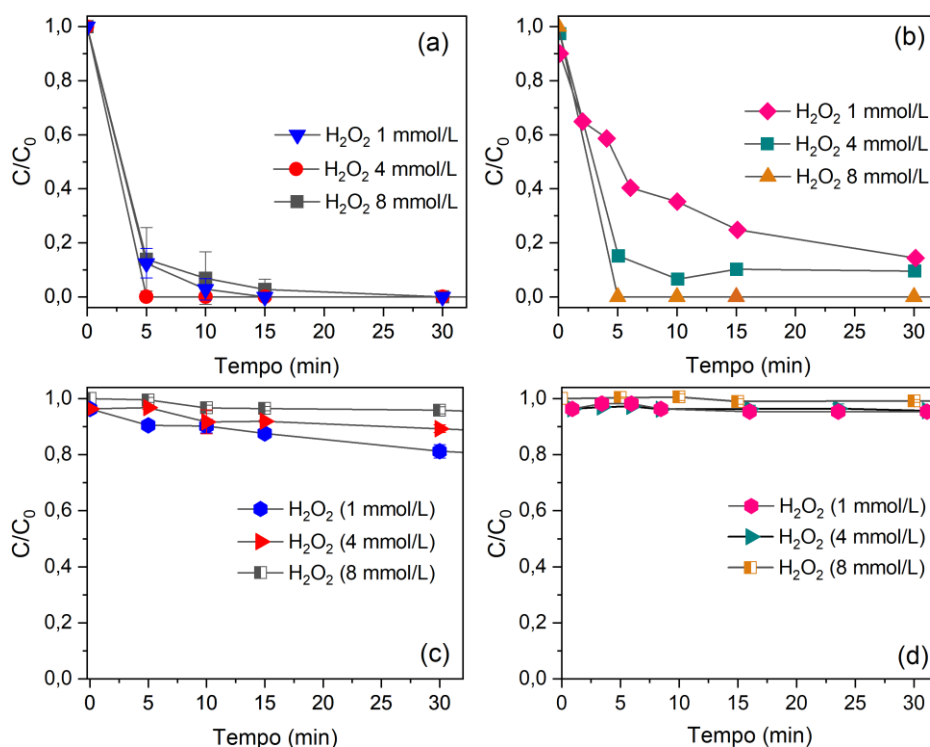
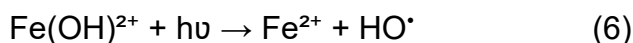
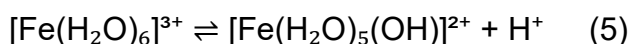
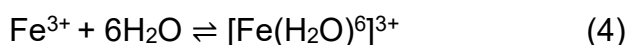


Figura 4. (a) Efeito da concentração inicial de H₂O₂ na degradação de ACS-K por processo foto-Fenton e (b) por processo Fenton. (c) Consumo de H₂O₂ com irradiação ultravioleta e (d) no escuro. Condições: ACS-K 0,5 mg L⁻¹, Fe(III) 0,1 mmol L⁻¹ e pH 3,5

A ação da luz UV supera as limitações do Fenton no escuro, onde a regeneração de Fe²⁺ é lenta, fazendo com que ocorra fotorredução dos complexos de Fe³⁺. Em solução aquosa, o Fe³⁺ ocorre na forma de aquocomplexo (Equação 4) e esse complexo sofre hidrólise ácida (Equação 5), formando a espécie chave para o Foto-Fenton (Equação 6) (NOGUEIRA et al., 2007), sendo essa o cromóforo principal. Essa rápida regeneração Fe²⁺ no processo foto-Fenton é mediada por uma transição eletrônica do tipo Transferência de Carga Ligante-Metal (LMCT), onde a radiação UV é absorvida pela espécie Fe(OH)²⁺, promovendo a excitação de um elétron do orbital do ligante hidroxila (OH⁻) para um orbital do íon Fe³⁺ (FAUST; HOIGNE, 1990). Este processo reduz efetivamente o metal a Fe²⁺ e oxida o ligante ao radical hidroxila (HO[•]) em um estado excitado formado instantaneamente. A instabilidade existente nesse estado excitado faz com que ocorra sua fragmentação, liberando Fe²⁺ e HO[•] diretamente para a solução (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). Esta via fotoquímica sustenta as altas concentrações de Fe²⁺ e a geração explosiva de radicais

oxidantes observada experimentalmente uma vez que, no sistema também ocorre a fotólise direta do H_2O_2 gerando dois radicais $\text{HO}^\bullet$ sob radiação UV (Equação 7).



O pH é um fator de grande importância uma vez que, os processos Fenton e Foto-Fenton são catalisados por íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e essas espécies são hidrolisadas formando hidróxidos pouco solúveis. Logo, esse parâmetro pode afetar a velocidade de degradação do composto orgânico. Em valores de pH acima de 3 pode ocorrer a precipitação de Fe (III), levando à diminuição de sua interação com peróxido de hidrogênio e, como consequência, a produção de $\text{HO}^\bullet$ (NOGUEIRA et al., 2007). Como consequência, é observada uma perda de eficiência do sistema Fenton homogêneo, que pode ser devido à indisponibilidade dos íons ferro devido à formação de hidróxidos pouco solúveis de ferro (LIN; LO, 1997), que possuem baixa atividade e cuja proporção é dependente do pH (NOGUEIRA et al., 2007).

Foi acompanhada a degradação do ACS-K sob irradiação ultravioleta em pH 3,5, 5,0 e 6,5 com concentrações de peróxido de hidrogênio e Fe(III) fixadas em 1 mmol L^{-1} e 0,1 mmol L^{-1} , respectivamente, (Fig. 5), devido ao bom resultado obtido considerando a velocidade de decomposição e a menor quantidade de reagentes utilizados. Foi possível comparar a cinética da reação de degradação com a variação de pH, observou-se que em pH 3,5 existe uma notória disparidade na eficiência de degradação, onde a concentração de ACS-K foi levada abaixo do LQ em apenas 6 minutos. Por outro lado, em pH 5 e 6,5 a degradação foi muito baixa. Esse efeito está diretamente ligado ao fato de o processo Fenton ser mais eficiente em uma estreita faixa de pH entre 2,5 e 3 pois, em valores de pH acima de 3, ocorre a precipitação de Fe(III) diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e como resultado, a produção de $\text{HO}^\bullet$, como discutido anteriormente (NOGUEIRA et al., 2007).

Em pH 5 e 6,5 houve a formação de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) (Equação 8), constatada pela presença do precipitado marrom característico durante o

experimento. Portanto, a degradação limitada do ACS-K observada é atribuída à precipitação do catalisador de ferro. Para comprovar termodinamicamente esse fenômeno, foi calculada a solubilidade máxima do íon Fe^{3+} a partir do produto de solubilidade (K_{ps}) do hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), no valor de $6,0 \times 10^{-38}$ (SAWYER; MCCARTY; PARKIN, 2003). A expressão $K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ foi rearranjada para $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{máxima}} = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^3}$, o que resultou em uma concentração máxima de Fe^{3+} solúvel a pH 5,0 ($\text{pOH} = 9,0$ e $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$) de aproximadamente $6,0 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$, e a pH 6,5 ($\text{pOH} = 7,5$ e $[\text{OH}^-] \approx 3,16 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) é de $1,9 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$. Considerando que a concentração de ferro total adicionada foi de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, fica claro que esta possui uma grande diferença em relação à solubilidade máxima nesses valores de pH. Dessa forma, ocorre precipitação do catalisador impactando diretamente na degradação, fazendo com que essa seja praticamente ausente. Para fins de comparação, calculou-se também a concentração máxima de Fe^{3+} solúvel a pH 3,5 ($\text{pOH} = 10,50$ e $[\text{OH}^-] = 3,16 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$), obteve-se uma concentração de $1,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Essa concentração indica que há uma tendência à precipitação parcial do ferro, no entanto, a diferença não é acentuada como para o pH 5,0 e 6,5. Desse modo, uma quantidade significativa do catalisador permanece em solução (Fe^{3+}), participando ativamente do ciclo catalítico.

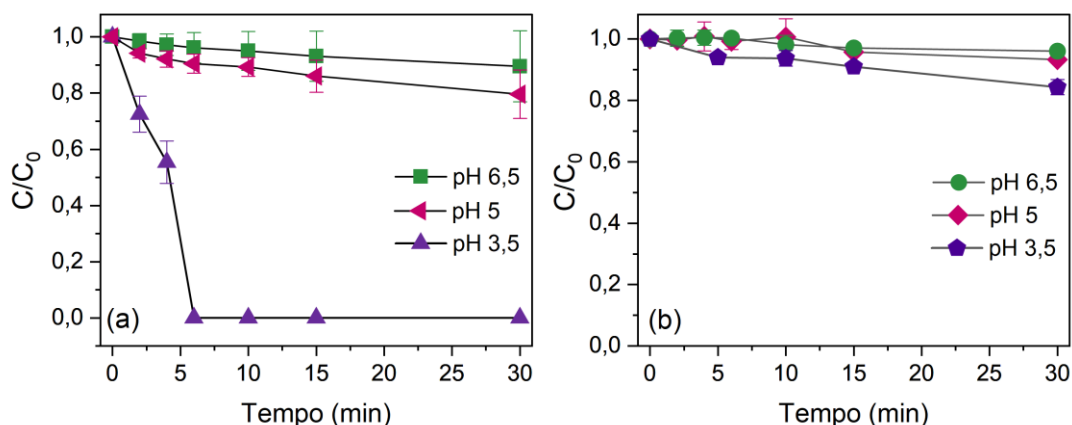
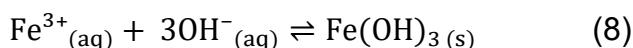


Figura 5. (A) Foto-Fenton aplicado na degradação de ACS-K em diferentes valores de pH. Condições: ACS-K $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe(III) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e H_2O_2 1 mmol L^{-1} ; (B) Consumo de H_2O_2 em diferentes valores de pH. Condições: ACS-K $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, Fe(III) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e H_2O_2 1 mmol L^{-1} .

O consumo de H_2O_2 está relacionado com a geração do radical hidroxila. Foi observado que em pH 3,5 houve maior consumo de H_2O_2 - em torno de 20%, indicando que a concentração de $\text{HO}^\bullet$ livre foi superior ao observado em pH 5 e 6,5 (Fig. 5). Esse comportamento se relaciona ao fato de que em pH acima de 3 ocorre a precipitação de Fe(III) formando hidróxido férrico (Fe(OH)_3) (Equação 8). Por esse motivo, o consumo de H_2O_2 é baixo.

A fim de melhor observar o perfil de degradação, foram realizados experimentos com a concentração de ACS-K de 1 e 2 mg L^{-1} (Fig. 6).

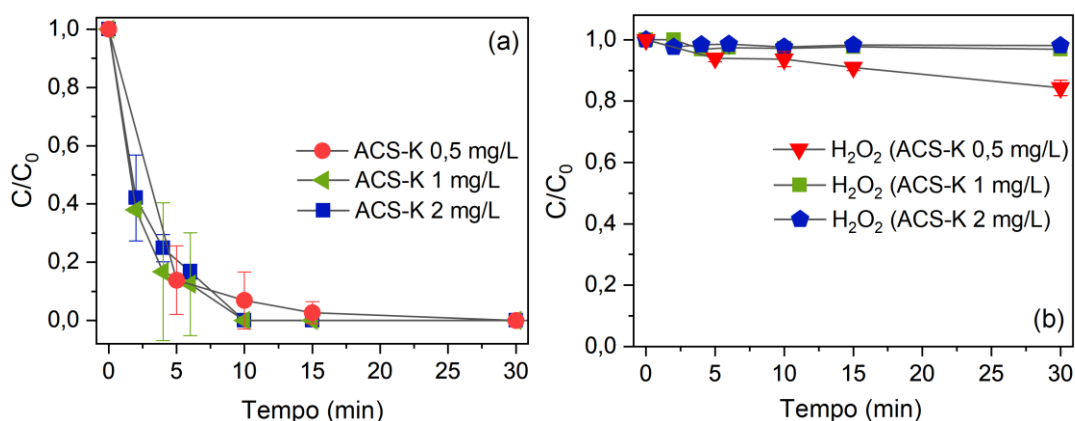


Figura 6. (a) Degradação de ACS-K em diferentes concentrações por processo foto-Fenton. Condições: Fe(III) 0,1 mmol L^{-1} e H_2O_2 1 mmol L^{-1} e pH 3,5; (b) Consumo de H_2O_2 em diferentes concentrações de ACS-K. Condições: Fe(III) 0,1 mmol L^{-1} , H_2O_2 1 mmol L^{-1} e pH 3,5.

Nesses experimentos, fica claro que apesar de se elevar a concentração de ACS-K a 2 mg L^{-1} , nessas condições é possível atingir mesma eficiência de degradação (Fig. 6). Pois, a porcentagem de degradação é próxima independentemente das concentrações estudadas, havendo impacto negativo na efetividade de degradação do ACS-K apenas em condições desfavoráveis relacionadas ao parâmetro pH (Fig. 5).

Os cromatogramas obtidos nos experimentos de variação de concentração do ACS-K em 0,5, 1 e 2 mg L^{-1} mostram que nas concentrações de 0,5 e 1 mg L^{-1} foram gerados e detectados produtos de degradação em 30 minutos (Fig. 7c e 7f). Destacou-se os tempos 0, 15 e 30 minutos a fim de se ter um panorama geral das análises.

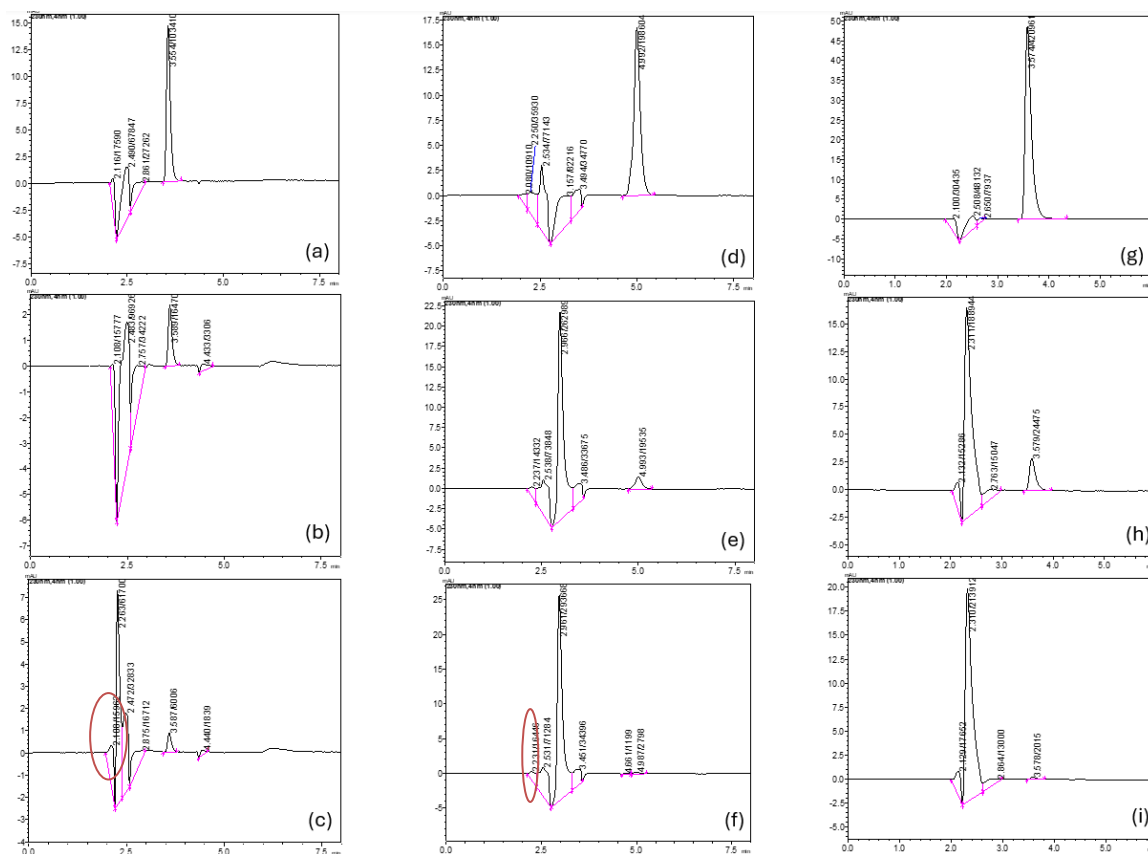


Figura 7. Cromatograma de degradação do ACS-K $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ por processo foto-Fenton: (a) no tempo zero, (b) em 15 minutos e (c) em 30 minutos; Cromatograma de degradação do ACS-K 1 mg L^{-1} : (d) tempo zero, (e) em 15 minutos e (f) em 30 minutos; Cromatograma de degradação do ACS-K 2 mg L^{-1} : (g) no tempo zero, (h) em 15 minutos e (i) em 30 minutos. Condições: Fe(III) $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, H_2O_2 1 mmol L^{-1} , pH 3,5 e irradiação ultravioleta.

5. CONCLUSÃO

Embora o ACS-K seja recalcitrante ao processo convencional de tratamento de esgotos, essa substância se mostrou suscetível aos processos Fenton e foto-Fenton em água ultrapura. Essa substância foi submetida ao processo foto-Fenton variando alguns parâmetros, sendo eles o pH e a concentração de H_2O_2 , além da concentração de ACS-K. Nas condições avaliadas, exceto em pH 5 e 6,5, o ACS-K atingiu concentração abaixo do limite de quantificação em 15 minutos de reação. A concentração de 1 mmol L^{-1} de H_2O_2 e o pH igual a 3,5 foram os parâmetros mais vantajosos visto que, utiliza-se menos reagentes sem comprometer a eficiência de degradação e não houve a necessidade ajustar o pH da solução nessa condição, reduzindo assim os custos.

Além disso, a combinação Fe^{3+} , H_2O_2 e luz UV funcionou de forma sinérgica e eficiente no sistema uma vez que, a luz UV acelera de forma drástica o ciclo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, levando a uma geração muito rápida de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) via foto-Fenton. A rápida degradação de ACS-K, mesmo com baixa concentração de peróxido de hidrogênio, demonstra a alta eficiência do sistema. Apesar do consumo em torno de 20% do H_2O_2 a concentração de 1 mmol L^{-1} promoveu alta eficiência, sem acarretar um efeito negativo no processo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Diário Oficial da União, Brasília, 2 jun. 2003. Seção 1, p. 56-59.
- BELTON, K.; SCHAEFER, E.; GUINEY, P. D. A review of the environmental fate and effects of acesulfame-potassium (ACE-K). *Integrated Environmental Assessment and Management*, v. 16, n. 4, p. 421–437, 2020.
- BUCHELI, T. D.; KASPRZYK-HORDERN, B. The occurrence of artificial sweeteners in the aquatic environment. *Water Research*, v. 44, p. 658–668, 2010.
- BUERGE, I. J.; BUSER, H.-R.; KAHLE, M.; MÜLLER, M. D.; POIGER, T. Acesulfame and sucralose as anthropogenic markers in groundwater. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, p. 231–241, 2011.
- COLIN-GARCÍA, Karla; ELIZALDE-VELÁZQUEZ, Gustavo Axel; GÓMEZ-OLIVÁN, Leobardo Manuel; GARCÍA-MEDINA, Sandra. Influence of sucralose, acesulfame-k, and their mixture on brain's fish: A study of behavior, oxidative damage, and acetylcholinesterase activity in *Danio rerio*. *Chemosphere*, v. 340, p. 139928, 2023.
- DE JESUS, J. H. F.; Lima, K, V. L. París-Reche, A. M.; Plaza-Bolaños, P.; Agüera, A.; Nogueira, R. F. P. Occurrence, removal and risk assessment of CECs in different wastewater treatment plants: A case study in Brazil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2025 (submitted).
- DONG, Gaopan; LI, Xiang; HAN, Guangxi; DU, Lupei; LI, Minyong. Zebrafish neuro-behavioral profiles altered by acesulfame (ACE) within the range of “no observed effect concentrations (NOECs)”. *Chemosphere*, v. 243, 125431, 2020.
- ECHA. Acesulfame potassium – Registered substances. European Chemicals Agency, 2020. Disponível em: <https://echa.europa.eu>. Acesso em: 11 set. 2025.
- FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, v. 24, n. 1, p. 79–89, 1990.

GARCÍA-CASTILLO, F.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; PÉREZ-GONZÁLEZ, E.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; LÓPEZ-PARRA, A. Transformation products and toxicity changes during ozonation of acesulfame-K. *Science of The Total Environment*, v. 763, p. 144210, 2021.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, v. 35, p. 402–417, 2009.

LI, Dandan; XING, Yeye; LI, Li; YAO, Yiming; LI, Yongcheng; ZHU, Hongkai; DU, Peng; WANG, Fang; YU, Dayang; YANG, Fang; YAO, Zhiliang; THOMAS, Kevin V. Accumulation, translocation and transformation of artificial sweeteners in plants: A critical review. *Environmental Pollution*, v. 366, p. 125517, 2025.

LIN, S. H.; LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v. 31, n. 8, p. 2051-2056, 1997.

LOOS, R.; GOTTSCHALK, R.; LOESCHER, L.; TOLDEMAN, D.; SIEBERT, U.; GÖBEL, A.; KUMMERER, K. Occurrence of artificial sweeteners in the aquatic environment in Europe and North America. *Water Research*, v. 43, n. 4, p. 4395–4404, 2009.

MA, C.; XU, H.; ZHANG, L.; GAO, Y.; WANG, F.; LIU, Y. Treatment of stabilized landfill leachate by Fenton-like process using Fe₃O₄ particles decorated Zr-pillared bentonite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 161, p. 489–496, 2018.

MAJEWSKI, M.; SCHEURER, M.; BRAUCH, H.-J.; KRAUS, U.; CATALANO, M.; GÖBEL, A.; KUMMERER, K. Persistence of acesulfame in wastewater and surface water and its fate during advanced oxidation treatment. *Water Research*, v. 45, p. 659–667, 2011.

MILLIPORESIGMA. Safety Data Sheet – Acesulfame Potassium. 2022.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

POTHITAN, R.; WONGSA, S.; KONGPOOWARAT, T.; SRIPONG, K.; PHONWIROON, J. Chronic exposure to artificial sweeteners affects fish metabolism and behavior. *Ecotoxicology*, v. 25, p. 123–132, 2016.

SAWYER, Clair N.; MCCARTY, Perry L.; PARKIN, Gene F. *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. 5. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

SCHEURER, M.; BRAUCH, H.-J.; KUMMERER, K.; KRAUS, U.; STADELMANN, J.; O'NEILL, M. Persistence of acesulfame in the aquatic environment and during wastewater treatment. *Water Research*, v. 46, p. 4791–4799, 2012.

SCHEURER, M.; RODA, M.; SINGER, H.; MÜLLER, S. R. Transformation of the artificial sweetener acesulfame by UV light: identification of photodegradation products. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 3, p. 1762–1770, 2014.

SNYDER, S. A.; BENNET, E. R.; LAIMBACH, M. T.; KUMAR, K. B.; MONTGOMERY, J.; STERN, E. S. Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environmental Engineering Science*, v. 20, p. 449–469, 2003.

SUBRAMANIAN, V.; DEVASENA, T.; RAMESH, S.; KARTHIKEYAN, S.; LAKSHMI, T. Ecotoxicological implications of artificial sweeteners in aquatic organisms. *Chemosphere*, v. 254, p. 126829, 2020.

TALIB, A.; RANDHIR, T. O. Managing Emerging Contaminants: Status, Impacts, and Watershed-Wide Strategies. *Exposure and Health*, v. 8, n. 1, p. 143–158, 2016.

WIENHOLD, J.; KÜMMERER, K.; BRAUCH, H.-J. Toxicity changes during treatment of acesulfame with different AOPs. *Environmental Science: Water Research & Technology*, v. 6, p. 1209–1219, 2020.

WIKLUND, Ann-Kristin Eriksson; GUO, Xueli; GOROKHOVA, Elena. Cardiotoxic and neurobehavioral effects of sucralose and acesulfame in *Daphnia*: Toward understanding ecological impacts of artificial sweeteners. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C*, v. 273, 109733, 2023.